

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

27.07.00

09/890818

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 6月 9日

REC'D 03 OCT 2000

出願番号
Application Number:

特願2000-172811

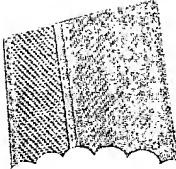
WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

三菱製紙株式会社

JP 00/05028

JU



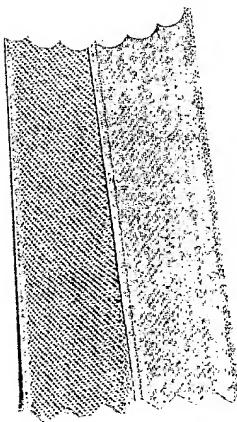
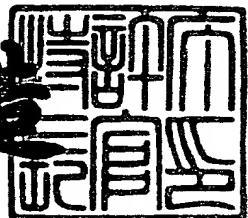
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月 18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕
Koichi Oi



出証番号 出証特2000-3073565

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P2693-01

【提出日】 平成12年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 高木 克吉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 塚田 英孝

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 加藤 隆久

【特許出願人】

【識別番号】 000005980

【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

【代表者】 恩田 怡彦

【電話番号】 03-3627-9360

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005289

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

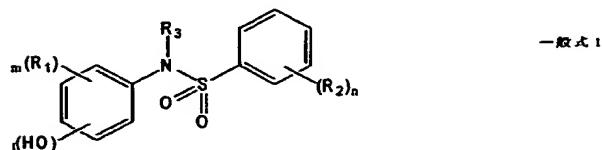
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

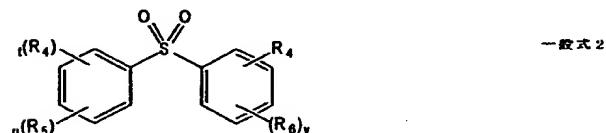
【請求項1】 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の少なくとも1種を含有し、かつ一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【化1】



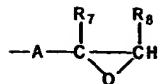
(式中、R1、R2及び、R3は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を示し、1は1～2の整数を表し、mは1～4の整数を表し、nは1～5の整数を表す。)

【化2】



(式中、R4は式(3)で示される基である。ただしAは-(CH2)p-、-O(CH2)q-または-O(CH2)rO(CH2)s-であり、R7、R8はそれぞれ水素原子またはC1～C6のアルキル基を示し、p、qはそれぞれ0または1～5の整数を示し、r、sはそれぞれ1～5の整数を示す。また、R5、R6はそれぞれハロゲン原子、C1～C6のアルキル基、C1～C6のアルコキシル基または置換可能なベンジルオキシ基を示し、tは0または1を、uは0または1～5の整数を、vは0または1～4の整数をそれぞれ示す。)

【化3】



一般式3

【請求項2】 該ベンゼンスルホンアミド誘導体がN-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドおよびN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドであることを特徴とする請求項1記載の感熱記録材料。

【請求項3】 該ジフェニルスルホン誘導体が4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホンである請求項1または2記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は感熱記録材料に関し、特に画像部の耐光保存性が優れた感熱記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体、ならびに電子受容性化合物である顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭43-4160号公報、同45-14039号公報などに開示されている。このような感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。

【0003】

特に近年は、ガス、水道、電気料金等の領収書、金融機関のATMの利用明細書、各種レシートなど、財務関係の記録用紙にも感熱記録材料が用いられるよう

になっている。

【0004】

この様に感熱記録材料の用途、需要が多種多様に拡大するなか、高い熱応答性、高い発色濃度、ならびに地肌の白色度などの基本的特性に加えて、屋外や窓越しの日光、室内で蛍光灯光などに曝された場合の画像部、地肌部の保存性（耐光保存性）が良好な感熱記録材料が要求されるようになってきた。すなわち、太陽光や蛍光灯光などの光に長時間曝されても地肌の変色が小さく、画像劣化の少ない感熱記録材料である。光による地肌変色もしくは画像劣化が大きいと、地肌と画像のコントラストが小さくなり、判読が難しくなるという問題が発生する。

【0005】

感熱記録材料の耐光保存性を向上させる方法として、特開昭50-104650号公報に紫外線吸収剤を添加する方法が記載されている。紫外線吸収剤の中でも特にベンゾトリアゾール誘導体を添加することが特許公報第2727234号、特開平7-47764号公報に記載されている。しかしながら、これら紫外線吸収剤を添加しただけでは、地肌の耐光保存性には向上が見られるものの、画像の耐光保存性が十分であるとは言い難い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、感熱記録材料において、熱応答性、発色濃度などの基本的特性が良好であり、かつ特に画像部、地肌部の保存性、中でも耐光保存性に優れた感熱記録材料を提供することである。

【0007】

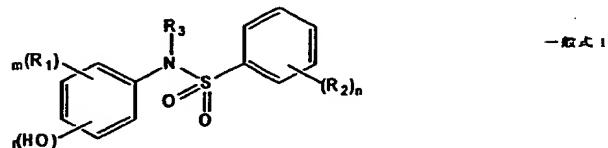
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意研究した結果、課題を解決することができる本発明の感熱記録材料を発明するに至った。

即ち、本発明の感熱記録材料は、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の少なくとも1種を含有し、か

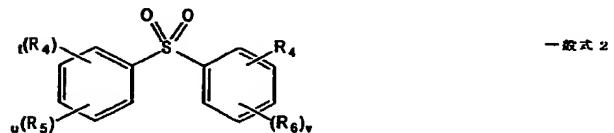
つ一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【化4】



(式中、R1、R2及び、R3は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を示し、1は1～2の整数を表し、mは1～4の整数を表し、nは1～5の整数を表す。)

【化5】



(式中、R4は式(3)で示される基である。ただしAは-(CH2)p-、-O-(CH2)q-または-O(CH2)rO(CH2)s-であり、R7、R8はそれぞれ水素原子またはC1～C6のアルキル基を示し、p、qはそれぞれ0または1～5の整数を示し、r、sはそれぞれ1～5の整数を示す。また、R5、R6はそれぞれハロゲン原子、C1～C6のアルキル基、C1～C6のアルコキシル基または置換可能なベンジルオキシ基を示し、tは0または1を、uは0または1～5の整数を、vは0または1～4の整数をそれぞれ示す。)

【化6】



【0008】

また、本発明の感熱記録材料は、該感熱記録層中にN-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドおよびN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドを含有し、かつ一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする感熱記録材料である。

【0009】

また、本発明の感熱記録材料は、該感熱記録層中に一般式1で表されるベンゼンスルホンアミドの少なくとも1種を含有し、かつ4-ベンジルオキシー-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホンを含有することを特徴とする感熱記録材料である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の内容をさらに具体的に説明する。

即ち、本発明の感熱記録材料は、支持体上に電子供与性である通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に該電子受容性化合物として一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の少なくとも1種を含有し、かつ一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする。

【0011】

一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体に、一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも1種を添加した場合、添加しない場合と比較して、耐光保存性がさらに改善され、特に光を長時間照射した場合の画像保存性が改良される。

【0012】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する染料前駆体を発色させる電子受容性化合物としては、一般式1で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体が用いられる。

【0013】

具体的なベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、N-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-エ

チルベンゼンスルホンアミド、N- (3-ヒドロキシフェニル) - p-エチルベンゼンスルホンアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) - p-エチルベンゼンスルホンアミド、N- (2-ヒドロキシフェニル) - p-メトキシベンゼンスルホンアミド、N- (3-ヒドロキシフェニル) - p-メトキシベンゼンスルホンアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) - p-アリルベンゼンスルホンアミド、N- (2-ヒドロキシフェニル) - p-アリルベンゼンスルホンアミド、N- (3-ヒドロキシフェニル) - p-アリルベンゼンスルホンアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) - p-アリルベンゼンスルホンアミド、N- (2-ヒドロキシフェニル) - p-ベンジルベンゼンスルホンアミド、N- (3-ヒドロキシフェニル) - p-ベンジルベンゼンスルホンアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) - p-クロルベンゼンスルホンアミド、N- (3-ヒドロキシフェニル) - p-クロルベンゼンスルホンアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) - p-フェニルベンゼンスルホンアミド、N- (2-ヒドロキシフェニル) - p-フェニルベンゼンスルホンアミド、N- (3-ヒドロキシフェニル) - p-フェニルベンゼンスルホンアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) - p-フェニルベンゼンスルホンアミド、

【0014】

N- (2-ヒドロキシフェニル) - N-メチル-ベンゼンスルホンアミド、N- (3-ヒドロキシフェニル) - N-メチル-ベンゼンスルホンアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) - N-メチル-ベンゼンスルホンアミド、N- (2-ヒドロキシフェニル) - N-メチル-p-トルエンスルホンアミド、N- (3-ヒドロキシフェニル) - N-メチル-p-トルエンスルホンアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) - N-メチル-p-トルエンスルホンアミド、N- (2-ヒドロキシフェニル) - N-エチル-ベンゼンスルホンアミド、N- (3-ヒドロキシフェニル) - N-エチル-ベンゼンスルホンアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) - N-エチル-ベンゼンスルホンアミド、N- (2-ヒドロキシフェニル) - N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、N- (3-ヒドロキシフェニル) - N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) -

エニル) -N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル) -N-アリル-ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル) -N-アリル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル) -N-ベンジル-ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) -N-ベンジル-ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) -N-ベンジル-ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル) -N-ベンジル-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) -N-ベンジル-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) -N-ベンジル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) -p-トルエンスルホンアミドなどを挙げることができるが、本発明に係わる一般式1で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体は、これに制限されるものではない。

【0015】

前記本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層に用いられる一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の添加量は、電子供与性である染料前駆体に対し重量比で0.5~4.0倍が好ましい範囲であり、さらに好ましい範囲は1.0~2.5倍である。

【0016】

また、一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中でもN-(4-ヒドロキシフェニル) -p-トルエンスルホンアミドおよびN-(2-ヒドロキシフェニル) -p-トルエンスルホンアミドを用いることにより、熱応答性、発色画像の飽和濃度、地肌の白色度、ならびに耐光保存性が良好で大きな欠点が認められない、品質バランスが良好な感熱記録材料が得られる。

【0017】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層に用いられる一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体は、分子中にエポキシ基を1個以上有する、常温で固体である無色、または淡色のエポキシ化合物が好ましい。

【0018】

具体的なジフェニルスルホン誘導体の例としては、4-(1,2-エポキシエチル)ジフェニルスルホン、4-グリシジルジフェニルスルホン、4-(3,4-エポキシブチル)ジフェニルスルホン、4-(2,3-エポキシブチル)ジフェニルスルホン、4-(1,2-エポキシエチルオキシ)ジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシジフェニルスルホン、4-(3,4-エポキシブチルオキシ)ジフェニルスルホン、4-(2,3-エポキシブチルオキシ)ジフェニルスルホン、4-クロロ-4'-グリシジルオキシジフェニルスルホン、4-ブロモ-4'-グリシジルオキシジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-2',4'-ジメチルジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-2',4'-ジクロロジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-n-プロピルジフェニルスルホン、4-イソプロピル-4'-グリシジルオキシジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-tert-ブチルジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-イソアミルジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン、4-エトキシ-4'-グリシジルオキシジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-n-ペンチルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-グリシジルオキシジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-(4-メチルベンジルオキシ)ジフェニルスルホン、

【0019】

4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、4-(4-メチルベンジルオキシ)-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-2',4'-ジメトキシジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジル-3,3'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシ-2,2'-ジブロモジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシ-3,3',5,5'-テトラブロモジフェニルスルホン、4,4'-ビス(2-グリシジルオキシエトキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(2-グリシジルオキシエトキシ)-3,3',5,5'-テトラブロモジフェニルスルホン、4,4'-ビス(2

ーグリシジルオキシエトキシ) - 3, 3', 5, 5' - テトラクロロジフェニルスルホン、4, 4' - ビス(2-グリシジルオキシエトキシ) - 3, 3', 5, 5' - テトラメチルジフェニルスルホン、および4, 4' - ビス(3, 4-エポキシブチルオキシ)ジフェニルスルホン等が挙げられる。

【0020】

これらの化合物のうちでも、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリジルオキシ)ジフェニルスルホンは、とりわけ優れた耐光性を示すため特に好ましく用いられる。もちろん、上記の如きジフェニルスルホン誘導体はこれらに限定されるものではなく、また必要に応じて二種以上を併用することもできる。本発明において用いられる一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体の使用量は特に限定するものではないが、一般に電子供与性である染料前駆体に対し重量比で0.005~2.0倍が好ましい範囲であり、さらに好ましい範囲は0.01~1.0倍である。本範囲において耐光保存性、特に画像部の耐光性が著しく良好になる。なお、必要に応じて2種以上併用することもできる。

【0021】

本発明の感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性化合物を主成分とし、これらをバインダーなどに分散した後、支持体上に塗布して感熱記録層を設け、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と電子受容性化合物が瞬時反応し記録画像が得られるものである。上記感熱記録層には顔料、増感剤、バインダー、酸化防止剤、ならびにステイッキング防止剤などが必要に応じて添加される。

【0022】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層に用いられる染料前駆体としては、一般に感圧記録材料、または感熱記録材料に用いられているものに代表されるが、これらに制限されることはない。

【0023】

具体的な例を挙げれば、次のとおりである。

(1) トリアリールメタン系化合物：3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3

, 3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリドなど、

【0024】

(2) ジフェニルメタン系化合物: 4,4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミンなど、

【0025】

(3) キサンテン系化合物: ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリ

ノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランなど、

【0026】

(4) チアジン系化合物：ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルーなど、

【0027】

(5) スピロ系化合物：3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピランなどを挙げることができるが、これに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

【0028】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層に用いられる電子受容性化合物としては、前記一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体、ならびに一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体とともに、本発明によって得られると期待される充分な効果を損なわない範囲で必要に応じて他の電子受容性化合物を併用することも可能である。併用できる電子受容性化合物としては、一般に感圧記録材料、または感熱記録材料に用いられる酸性物質に代表されるが、これらに限定されることはない。たとえば、粘土物質、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体、N, N'-ジアリルチオ尿素誘導体、N-スルホニル尿素などの尿素誘導体、またはそれらの金属塩などが使用される。

【0029】

このような化合物の具体例を挙げれば、活性白土、ゼオライト、ベントナイトなどの粘土物質、4-フェニルフェノール、4-t-ブチルフェノール、4-ヒドロキシアセトフェノン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-メチ

レンビス (4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4' -エチレンビス (2-メチルフェノール)、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-エチルヘキサン、2, 2-ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルプロパン、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' -シクロヘキシリデンビス (2-イソプロピルフェノール)、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4' -メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4' -イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4' -ベニジルオキシジフェニルスルホン、ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、2, 4-ビス (フェニルスルホニル) フェノール、ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、4, 4' -チオビス (2-t-ブチル-5-メチルフェノール)、2, 2' -ビス (4-ヒドロキシフェニルチオ) ジエチルエーテル、1, 7-ジ (4-ヒドロキシフェニルチオ) -3, 5-ジオキサヘプタン、4-ヒドロキシフル酸ジメチル、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) 酢酸エステル類、没食子酸アルキルエステル類、サリチルアニリド、5-クロロサリチルアニリド、ノボラック型フェノール樹脂、変性テルペンフェノール樹脂などのフェノール性化合物、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジルなどのヒドロキシ安息香酸エステル、安息香酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、5-シクロヘキシルサリチル酸、3, 5-ジ-t-ブチルサリチル酸、3, 5-ジ-

t-ノニルサリチル酸、3,5-ジドデシルサリチル酸、3-メチル-5-t-ドデシルサリチル酸、3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)サリチル酸、3-メチル-5-(α-メチルベンジル)サリチル酸、4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-{2-(4-メトキシフェノキシ)エトキシ}サリチル酸、酒石酸、ショウ酸、ホウ酸、クエン酸、アテアリン酸などの有機酸、或いはこれらの亜鉛、ニッケル、アルミニウム、カルシウムなどの金属塩、ビス{4-(4-メチルフェニル)スルホニルアミノカルボニルアミノフェニル}メタンなどの尿素誘導体、チオ尿素誘導体など公知の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

【0030】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層に含まれる種々の発色成分は、分散媒中に分散された分散液として支持体上に塗布、乾燥される。その分散液は、発色成分を構成する化合物を乾式粉碎して分散媒中に分散する方法、または発色成分を構成する化合物を分散媒に混入し湿式粉碎する方法などにより得られる。

【0031】

該分散液中の発色成分を構成する化合物の粒径は、通常7μm以下であり、0.05~5μmが好ましく、特に0.1~2μmの範囲が好ましい。平均粒子径が7μmを超える場合には、光散乱が起こりやすく、感熱記録層の透明度が損なわれると共に、発色画像を得るためにエネルギーがより多く必要となる。

【0032】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、その熱応答性を向上させるために熱可融性化合物を含有させることもできる。この場合、60℃~180℃の融点を有するものが好ましく、特に、80℃~140℃の融点を持つものがより好ましい。

【0033】

このような化合物の具体例を挙げると、ステアリン酸アミド、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビス水

添牛脂脂肪酸アミド、リシノール酸アミドなどの脂肪酸アミド類、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックスなどの合成、および天然ワックス類、N-ステアリル尿素などの脂肪族尿素化合物、2-ベンジルオキシナフタレン、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン、ナフチルエーテル誘導体、アントリルエーテル誘導体、脂肪族エーテルなどのエーテル化合物、アジピン酸ジフェニル、蔥酸ジ(4-メチルベンジル)エステル、蔥酸ジベンジル、蔥酸ジ(4-クロルベンジル)エステル、炭酸ジフェニル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、ベンゼンスルホン酸フェニルエステル、4-アセチルアセトフェノンなどのエステル化合物、m-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、4-アセチルビフェニル、4-アリルオキシビフェニルなどのビフェニル誘導体、ビス(4-アリルオキシフェニル)スルホン、アセト酢酸アニリド、4-メチルアセトアニリド、脂肪酸アニリド類など公知の熱可融性化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

【0034】

また、熱可融性化合物の添加量は上記電子受容性化合物に対し重量比で0.3～2.0倍が好ましい範囲であり、さらに好ましい範囲は0.5～1.5倍である。本範囲の場合のみ熱応答性、発色画像の飽和濃度、ならびに地肌の白色度など基本特性も良好な感熱記録材料が得られる。0.3倍未満の場合には、熱応答性の改良効果が不十分であることが多く、2.0倍を超える場合には飽和濃度、ならびに地肌の白色度が低下する。

【0035】

その他、感熱記録層には、顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカなどの無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フ

ィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダーなどの有機顔料を使用することができる。

【0036】

その他の添加剤としては、加熱印字ヘッドの摩耗防止、またはスティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスタードワックスなどのワックス類、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの分散剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などを必要に応じて添加することができる。

【0037】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層にバインダーとして、通常の塗工で用いられる種々の水溶性高分子、または水分散性高分子を用いることができる。

【0038】

具体的には、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ゼラチン、カゼインなどのプロテイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性バインダー、およびスチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル/アクリル酸エステル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン/アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどの水分散性バインダーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく

、また必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

【0039】

感熱記録層の塗工量は、通常染料前駆体の塗工量で0.1~2.0 g/m²の範囲が適当であり、さらに好ましい範囲は0.15~1.5 g/m²である。0.1 g/m²未満である場合には、十分な発色濃度が得られず、また、2.0 g/m²を超えて多くても、発色濃度向上が見られず、経済的に不利である。

【0040】

本発明の感熱記録材料は、耐水性、耐薬品性、耐可塑剤性の向上、引っ搔き等の擦れによる発色（擦れカブリ）を防止することを目的として、感熱記録層の上に1種、あるいは数種の水溶性高分子、または水分散性高分子からなる保護層を1層以上設けることができる。

【0041】

保護層に用いられる水溶性高分子、または水分散性高分子として、感熱記録層に用いられるバインダーの具体例として記述した水溶性高分子、または水分散性高分子が挙げられる。水溶性高分子、または水分散性高分子は単独、もしくは2種以上混合して用いることができる。

【0042】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層上に設ける保護層には、必要な場合はエポキシ基を持つ化合物やジルコニウム塩類などの硬膜剤、架橋剤を添加することもできる。さらに、筆記性、ならびに走行性をより向上させるため、顔料などを添加することもできる。

【0043】

保護層に用いられる顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカなどの無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダーなどの有機顔料が挙げられるが、これに制限されるものではない。なお、顔料は単独、もしくは2種以上混合して用

いることができる。保護層に用いる顔料の平均粒径は、2.0 μm 以下が画像濃度を高めるため好ましい。

【0044】

その他の添加物としては、ヘッド摩耗防止、ステイッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスタードワックスなどのワックス類を、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの分散剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などを用いることもできる。

【0045】

保護層の塗工量は、0.2～10 g/m²、好ましくは0.5～5 g/m²の範囲であり、必要に応じて、2層以上の多層構造にすることもできる。塗工量が0.2 g/m²である場合には、すれかぶりと呼ばれるひっかき、擦れなどの摩擦熱による地肌の発色が起こりやすくなる。逆に10 g/m²を超える場合には、熱応答性が低下する。

【0046】

本発明の感熱記録材料は、必要に応じて支持体と感熱記録層の間に1種、あるいは数種の顔料、およびバインダーからなるアンダーコート層を1層以上設けることができる。本発明の感熱記録材料がアンダーコート層を設けたものである場合、そのアンダーコート層の塗工量は、1～30 g/m²の範囲が好ましく、3～20 g/m²の範囲がより好ましい。塗工量が過少である場合は、目的とする効果が不足する。また、過多である場合は、製品のカールが大きくなることが多い。

【0047】

アンダーコート層の顔料としては、一般的には焼成カオリンが用いられるが、それ以外にもケイソウ土、タルク、カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカなどの無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダーなどの有機顔料を用いることが可能で、有機球状粒子、有機中空粒子など

も用いることができる。

【0048】

アンダーコート層にはバインダーとして、通常の塗工で用いられる種々の水溶性高分子、または水分散性高分子を用いることができる。その具体例としは、感熱記録層に用いられるバインダーの具体例として記述したバインダーが挙げられる。バインダーは単独、もしくは2種以上混合して用いることができる。

【0049】

感熱記録層の塗工液は、支持体上に塗工されるが、支持体としては、紙が主として用いられる。紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、蒸着シート、あるいはこれらを貼り合わせなどで組み合わせた複合シートを任意に用いることができる。

【0050】

感熱記録層、保護層、またはアンダーコート層の形成方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工などの方法により塗工液を塗工し、乾燥により感熱記録層、保護層またはアンダーコート層を形成させることができる。

【0051】

また、平版、凸版、フレキソ、グラビア、スクリーン、ホットメルトなどの方式による各種印刷機などによって各層を形成しても良い。

【0052】

また、必要に応じて、アンダーコート層塗工後、感熱記録層塗工後、または保護層塗工後、スーパーカレンダー処理をし、画質を向上させることもできる。

【0053】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。ただし、これらに限定されるものではない。なお以下に示す部、ならびに%はいずれも重量基準であり、塗工量は絶乾塗工量である。

【0054】

実施例1

(A) 感熱記録層形成用塗工液の調製

発色色調が黒色系である染料前駆体、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン30部を、分散剤としてポリビニルアルコールの2.5%水溶液70部と共にボールミルで24時間粉碎し、染料前駆体分散液を得た。次いで電子受容性化合物としてN-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド70部、および増感剤として2-ベンジルオキシナフタレン70部を、2.5%ポリビニルアルコール水溶液310部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径2μm以下の電子受容性化合物を含有する分散液を得た。さらに4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン10部を、2.5%ポリビニルアルコール水溶液90部と共にボールミルで24時間粉碎し、ジフェニルスルホン誘導体分散液を得た。上記3種の分散液を混合した後、攪拌下、以下の添加物を添加、よく混合し、感熱記録層形成用塗工液を調製した。

50%炭酸カルシウム水分散液	180部
40%ステアリン酸亜鉛水分散液	25部
10%ポリビニルアルコール水溶液	275部
水	300部

【0055】

(B) 感熱塗工用紙の作製

下記の配合よりなる塗工液を、坪量40g/m²の上質紙に固形分塗工量として9g/m²になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

焼成カオリン	100部
50%スチレンブタジエン系ラテックス水分散液	24部
水	200部

【0056】

(C) 感熱記録材料の作製

(A)で調製した感熱記録層形成用塗工液を、(B)で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体塗工量が0.3g/m²となる様に塗工、乾燥後、BEKK平滑

度が400secになるようカレンダー処理して感熱記録材料を作製した。

【0057】

実施例2

実施例1において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド70部の代わりにN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド70部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0058】

実施例3

実施例1において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド70部の代わりにN-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド35部とN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド35部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0059】

実施例4

実施例1において、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン10部の代わりに4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン10部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0060】

実施例5

実施例2において、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン10部の代わりに4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン10部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0061】

実施例6

実施例3において、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン10部の代わりに4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン10部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し

た。

【0062】

比較例1

実施例1において、ジフェニルスルホン誘導体分散液を除いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0063】

比較例2

実施例2において、ジフェニルスルホン誘導体分散液を除いた以外は実施例2と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0064】

比較例3

実施例1において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド70部の代わりに2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン70部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0065】

比較例4

実施例4において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド70部の代わりに2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン70部を用いた以外は実施例4と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0066】

比較例5

実施例1において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド70部の代わりに4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン70部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0067】

比較例6

実施例1において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド70部の代わりに2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン70部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0068】

[熱応答性試験]

大倉電機製ファクシミリ試験機TH-PMDを用いて印字テストを行った。ドット密度8ドット/mm、ヘッド抵抗818Ωのサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧15V、パルス幅1.1, および1.2msecで通電して印字し、発色濃度をマクベスRD-918型反射濃度計で測定した。評価結果を表1に示す。パルス幅1.1msecにおける発色濃度1.10以上、同1.2msecにおける発色濃度1.15以上が実用上必要である。

【0069】

[耐光保存性試験]

熱応答性試験において、パルス幅1.2msecで通電して印字した各感熱記録材料を、キセノンアークウェザオメーター（アトラス社製）を用いて、340nmにおける放射照度が0.39W/m²である光を、40℃、相対湿度90%の条件下で24時間照射したものについて、地肌部、印字部の発色濃度をマクベスRD-918型反射濃度計で測定した。評価結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

	地肌 (未処理)	熱応答性		耐光性	
		1.1ms	1.2ms	地肌部	画像部
実施例1	0.05	1.06	1.12	0.10	0.94
実施例2	0.05	1.19	1.26	0.11	0.93
実施例3	0.05	1.15	1.19	0.10	1.01
実施例4	0.05	1.07	1.15	0.11	0.88
実施例5	0.05	1.20	1.26	0.11	0.86
実施例6	0.05	1.14	1.19	0.11	0.94
比較例1	0.05	1.02	1.09	0.12	0.58
比較例2	0.05	1.20	1.25	0.12	0.66
比較例3	0.05	1.02	1.10	0.12	0.45
比較例4	0.05	1.04	1.09	0.13	0.41
比較例5	0.05	1.03	1.13	0.13	0.40
比較例6	0.05	0.99	1.10	0.13	0.69

【0071】

表より明らかなごとく、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に該電子受容性化合物として一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の少なくとも1種を含有し、かつ一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体を含有する実施例1～6は、一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体を含有しない比較例1～2と比較して、耐光保存性が改善される。また、一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体を含有するものの、一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の代わりに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを添加した比較例3、4や、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンを添加した比較例6や、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを添加した比較例6などと比べても、耐光保存性に優れている。

【0072】

【発明の効果】

支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、感熱記録層中に電子受容性化合物として一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の少なくとも1種を含有し、一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体を含有させることにより、画像部の保存性、中でも耐光保存性が良好な感熱記録材料を得ることが可能になる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感熱記録材料において、熱応答性、地肌の白色度、発色画像の飽和濃度が良好で、特に画像部の耐光保存性に優れた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、感熱記録層中に電子受容性化合物として一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の少なくとも1種を含有し、かつ一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体を含有させる。さらにベンゼンスルホンアミド誘導体をN-（4-ヒドロキシフェニル）-p-トルエンスルホンアミドおよびN-（2-ヒドロキシフェニル）-p-トルエンスルホンアミドに限定する。また、ジフェニルスルホン誘導体を4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホンに限定する。

【選択図】 無し。

出願人履歴情報

識別番号 [000005980]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
氏 名 三菱製紙株式会社